



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 41 22 748 A 1

⑤1 Int. Cl.⁵:
A61 K 7/13
// D06P 3/08,1/32

②1 Aktenzeichen: P 41 22 748.4
②2 Anmeldetag: 10. 7. 91
④3 Offenlegungstag: 14. 1. 93

DE 41 22 748 A 1

⑦1 Anmelder:
Wella AG, 6100 Darmstadt, DE

⑦2 Erfinder:
Mager, Herbert, Dr., Marly, CH; Braun, Hans-Jürgen,
Dr., Ueberstorf, CH

⑤4 Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren

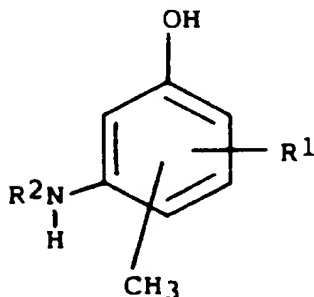
⑤7 Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf der Basis
einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, da-
durch gekennzeichnet, daß es als Entwicklersubstanz

A) 2,5-Diaminotoluol
und als Kupplersubstanzen

B) 2,6-Diaminopyridin,

C) Resorcin und

D) ine oder mehrere der Verbindungen, welche ausgewählt
sind aus den Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



(I) ,

worin R¹ einen der Reste H, F, Cl, Br oder J bedeutet und R²
einen der Reste H, C₁-C₄-Hydroxyalkyl oder C₂-C₄-Dihydro-
xyalkyl darstellt, enthält.

Das neue Haarfärbemittel ermöglicht trag echte, natürlich
wirkende dunkle und schwarze Haarfärbungen, wobei preis-
werte Farbstoffe eingesetzt werden.

DE 41 22 748 A 1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren, wobei die Entwicklersubstanz 2,5-Diaminotoluol in Kombination mit den Kupplersubstanzen 2,6-Diaminopyridin, Resorcin und bestimmten Aminophenolderivaten verwendet wird.

Oxidative Haarfärbeverfahren haben in der Haarfärbepaxis — insbesondere zur Erzeugung von dunklen Farbnuancen — eine weite Verbreitung erlangt. Bei diesen Verfahren werden die Haarfarbstoffe durch oxidative Kupplung von geeigneten Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen im Haarschaft erzeugt, wodurch sehr intensive Färbungen mit sehr guten Echtheitseigenschaften erhalten werden. Außerdem kann durch die Kombination verschiedener Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eine Vielzahl unterschiedlicher Farbnuancen erhalten werden.

An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden sollen, sind zahlreiche besonderer Anforderungen gestellt. Die Farbstoffe müssen in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und Färbungen in der gewünschten Intensität ermöglichen. Ferner wird für die erzielten Haarfärbungen eine gute Licht-, Dauerwell-, Säure- und Reibechtheit gefordert. In jedem Fall müssen solche Haarfärbungen ohne Einwirkung von Licht, Reibung und chemischen Mitteln über einen Zeitraum von mindestens vier bis sechs Wochen stabil bleiben.

Für die Erzeugung von Schwarztönen oder blonden Aschtönen ist der Einsatz von Blaukupplern nahezu unumgänglich. Bekannte und lange Zeit eingesetzte Blaukuppler sind beispielsweise 1,3-Diaminobenzol und 2,4-Diaminoanisol. Weiterhin wurden bestimmte Pyridinderivate, beispielsweise 2,6-Diaminopyridin, als Blaukuppler beschrieben.

Die Verwendung der vorstehend genannten m-Phenylendiaminderivate in Haarfärbemitteln ist jedoch mit Problemen verbunden. So kann 1,3-Diaminobenzol wegen der Instabilität der erhaltenen Färbungen nicht voll befriedigen, während der Einsatz von 2,4-Diaminoanisol aus toxikologischen und physiologischen Gründen verboten wurde.

2,6-Diaminopyridin ist in der DE-AS 11 42 045 als Blaukuppler in Kombination mit der Entwicklersubstanz 2,5-Diaminotoluol beschrieben und wurde auch in der Folgezeit als Bestandteil von Oxidationshaarfärbemitteln in verschiedenen Veröffentlichungen erwähnt. Weiterhin ist 2,6-Diaminopyridin relativ preisgünstig im Handel erhältlich. Dennoch ist das 2,6-Diaminopyridin nicht oder nur in sehr geringem Umfang in der Praxis in Haarfärbemitteln eingesetzt worden. Der Grund hierfür liegt darin, daß 2,6-Diaminopyridin mit der Entwicklersubstanz p-Phenylendiamin nur farbschwache, violettstichige Blautöne ergibt. In Kombination mit der Entwicklersubstanz 2,5-Diaminotoluol entstehen dagegen wenig intensive, grünstichige Blautöne mit unnatürlichem Farbcharakter, welche nicht für die Erzeugung dunkler Nuancen, insbesondere von Schwarztönen, geeignet sind.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Oxidationshaarfärbemittel — insbesondere zur Erzeugung von dunklen oder schwarzen Nuancen — zur Verfügung zu stellen, welches die vorstehend beschriebenen Nachteile wie Instabilität der erhaltenen Färbungen oder mangelnde physiologische Verträglichkeit vermeidet und darüber hinaus kostengünstig ist.

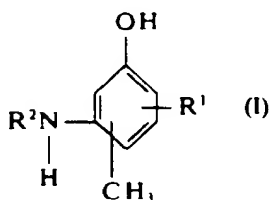
Hierzu wurde nun überraschend gefunden, daß ein Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welches als Entwicklersubstanz

A) 2,5-Diamino-toluol und als Kupplersubstanzen

B) 2,6-Diaminopyridin,

C) Resorcin und

D) eine oder mehrere der Verbindungen, welche ausgewählt sind aus den Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin R^1 einen der Reste H, F, Cl, Br oder J bedeutet und R^2 einen der Reste H, $C_1 - C_4$ -Hydroxyalkyl oder $C_2 - C_4$ -Dihydroxyalkyl darstellt, die gestellte Aufgabe in hervorragender Weise löst.

Die erfindungsgemäße Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination ermöglicht farbsattere, blauere und natürlicher wirkende Haarfärbungen — insbesondere bei dunklen Nuancen und Schwarztönen — welche darüber hinaus tragender sind als die Kombination aus 2,5-Diamino-toluol und 1,3-Diaminobenzol alleine. Die neuen Haarfärbemittel sind daher auch Haarfärbemitteln mit einem Gehalt an 1,3-Diaminobenzol deutlich überlegen.

Da bei der Herstellung von Haarfärbemitteln für dunkle und schwarze Farbtöne in der Regel hohe Farbstoffkonzentrationen benötigt werden, belasten die Farbstoffkosten den Preis des Endprodukts in großem Maß. Bei der erfindungsgemäßen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz Kombination kommen nur preiswerte Farbstoffe zum Einsatz, wodurch sich eine erhebliche Kostenersparnis gegenüber herkömmlichen Haarfärbemitteln ergibt.

In dem erfindungsgemäßen Haarfärbemittel sollen die Komponente A) in einer Menge von 0,5 bis 8 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 7 Gewichtsprozent, die Komponente B) in einer Menge von 0,01 bis 3 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,02 bis 2 Gewichtsprozent, die Komponente C) in einer Menge von 0,1 bis 3 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,4 bis 3 Gewichtsprozent, und die Komponente D) in einer Menge von 0,01 bis 2 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gewichtsprozent, enthalten sein.

Von den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind diejenigen bevorzugt, bei denen der Methylrest in para-Stellung zur NHR^2 -Gruppe und der Rest R^1 in para-Stellung zur OH-Gruppe steht, sowie diejenigen Verbindungen, bei denen der Methylrest in para-Stellung zur NHR^2 -Gruppe und der Rest R^1 in ortho-Stellung zur OH-Gruppe und zur NHR^2 -Gruppe steht.

Gut geeignet für das erfindungsgemäße Haarfärbemittel sind die Verbindungen der Formel (I), bei denen der Rest R^1 und/oder der Rest R^2 Wasserstoff darstellt.

Als Beispiele für Verbindungen der Formel (I) seien

5-Amino-2-methylphenol,
5-((2'-Hydroxyethyl)-amino)-2-methylphenol,
5-((3'-Hydroxypropyl)-amino)-2-methylphenol
5-Amino-4-chlor-2-methylphenol,
5-Amino-4-fluor-2-methylphenol und
3-Amino-2-chlor-6-methylphenol genannt,
wobei wiederum die Verbindungen
5-Amino-2-methylphenol,
5-((2'-Hydroxyethyl)-amino)-2-methylphenol,
5-((3'-Hydroxypropyl)-amino)-2-methylphenol

bevorzugt und die Verbindung 5-Amino-2-methylphenol besonders bevorzugt ist.

Zur Erzeugung von bestimmten Farbnuancen können in dem erfindungsgemäßen Haarfärbemittel noch weitere bekannte Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 4 Gewichtsprozent, enthalten sein.

Von den bekannten Entwicklersubstanzen kommen als Bestandteil des erfindungsgemäßen Haarfärbemittels neben der Komponente A) vor allem die Verbindungen 1,4-Diaminobenzol, 2-(2',5'-Diaminophenyl)-ethanol, 4-Aminophenol und 4-Amino-3-methylphenol in Betracht. Die bekannten Entwicklersubstanzen können einzeln oder auch im Gemisch miteinander verwendet werden. Von den bekannten Kupplersubstanzen kommen insbesondere 4-Chlorresorcin, 3-Aminophenol, 5-Hydroxy-1,3-benzodioxol, 5-Amino-1,3-benzodioxol und 5-((2'-Hydroxyethyl)amino)-1,3-benzodioxol in Betracht.

Derartige zur Haarfärbung bekannte und übliche Substanzen sind unter anderem in dem Buch von E. Sagarin, "Cosmetics, Science and Technology", Interscience Publishers Inc., New York (1957), Seiten 503 ff. sowie in dem Buch von H. Janistyn, "Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe" (3. verbesserte Auflage 1978, ISBN 3-7785-0423-1), Seite 454 ff. beschrieben.

Die Entwicklersubstanzen werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen, bezogen auf die Kupplersubstanzen, verwendet. Es ist jedoch nicht von Nachteil, wenn die Entwicklersubstanzen, bezogen auf die Menge der Kupplersubstanzen, in einem Überschuß oder Unterschluß eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Haarfärbemittel kann weiterhin auch mit sich selbst kuppelnde Farbvorstufen, wie zum Beispiel 2-Amino-5-methylphenol, 2-Amino-6-methylphenol oder 2-Amino-5-ethoxyphenol enthalten.

Zur Erzielung gewisser Farbnuancen können ferner auch übliche direktziehende Farbstoffe, beispielsweise Triphenylmethan-Farbstoffe wie Diamond Fuchsin (C.I. 42 510) oder Basic Blue 26 (C.I. 44 045), aromatische Nitrofarbstoffe wie Pikraminsäure oder 2-((2'-Hydroxyethyl)-amino)-4,6-dinitrophenol, 4-((2'-Hydroxyethyl)-amino)-2-nitroanilin, Azofarbstoffe wie Acid Brown 4 (C.I. 14 805) und Acid Blue 135 (C.I. 13 385) oder Anthrachinonfarbstoffe wie Violet 1 (C.I. 61 100) in einer Menge von 0,01 bis 4 Gewichtsprozent enthalten sein.

Weitere geeignete direkt auf das Haar aufziehende Farbstoffe sind beispielsweise in dem Buch von J.C. Johnson, "Hair Dyes", Noyes Data Corp. Park Ridge USA (1973) beschrieben.

Die Entwickler- und Kupplersubstanzen sowie die anderen Farbkomponenten können selbstverständlich, sofern es sich um Basen handelt, auch in Form der physiologisch verträglichen Säureadditionssalze, beispielsweise als Hydrochlorid oder Sulfat, oder, sofern sie aromatische Hydroxylgruppen enthalten, in Form der Salze mit anorganischen Basen, beispielsweise als Alkaliphenolate eingesetzt werden.

Besonders bei oxidationsempfindlichen Aminoverbindungen ist es von Vorteil, wenn diese bei der Herstellung der Haarfärbemittel in Form ihrer Salze zum Einsatz kommen. Daher wird beispielsweise das 2,5-Diaminotoluol vorzugsweise in Form seines Sulfates verwendet. Das 2,6-Diaminopyridin kann in Form der in großtechnischem Maßstab erhältlichen freien Base oder, da diese ebenfalls oxidationsempfindlich ist, mit Vorteil in Form seines Monohydrochlorides oder seines Hemisulfates verwendet werden.

Die Gesamtmenge der Entwicklersubstanzen, der Kupplersubstanzen, der selbstkuppelnden Farbvorstufen und der direktziehenden Farbstoffe beziehungsweise deren Salze, die in dem erfindungsgemäßen Haarfärbemittel eingesetzt wird, beträgt etwa 0,1 bis 10,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 3,0 bis 8,0 Gewichtsprozent.

Darüber hinaus können in dem Haarfärbemittel noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure oder Natriumsulfid, Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker, Pflegestoffe und andere vorhanden sein.

Die Zubereitungsform kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösung, sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser,

niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol und Isopropanol, oder Glykole wie Glycerin und Glykolether wie Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamine, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain.

Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Menge von etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Je nach Zusammensetzung können die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weisen sie einen pH-Wert im alkalischen Bereich zwischen 8,0 und 11,5 auf, wobei die Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden.

Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Haarfärbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbbehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 g, dieses Gemisches auf das Haar auf.

Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melanin oder Natriumborat in Form der 3- bis 12%igen, vorzugsweise 6%igen wäßrigen Lösungen, in Betracht.

Wird eine 6%ige Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5:1 bis 1:2, vorzugsweise jedoch 1:1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet.

Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50°C etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Das erfindungsgemäße Haarfärbemittel führt zu Haarfärbungen mit ausgezeichneten Echtheitseigenschaften, insbesondere, was die Licht-, Wasch- und Reibechtheit anbetrifft, welche sich mit Reduktionsmitteln wieder abziehen lassen. Hinsichtlich der färberischen Möglichkeiten bietet das erfindungsgemäße Haarfärbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen. Bemerkenswert ist die große Farbintensität und die Farbreinheit der erzielbaren Färbungen. Schließlich ist mit Hilfe des beschriebenen Haarfärbemittels auch eine Anfärbung von ergrautem und chemisch nicht vorgeschädigtem Haar problemlos und mit sehr guter Deckkraft möglich. Die dabei erhaltenen Färbungen sind, unabhängig von der unterschiedlichen Struktur des Haares, gleichmäßig und sehr gut reproduzierbar.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

Beispiele für Haarfärbemittel

Beispiel 1

Haarfärbemittel in Cremeform

3,8 g	2,5-Diaminotoluol-sulfat
0,6 g	2,6-Diaminopyridin
0,8 g	Resorcin
0,1 g	5-Amino-2-methylphenol
0,3 g	Natriumsulfit, wasserfrei
3,5 g	Laurylalkohol-diglykolethersulfat, Natriumsalz (28prozentige wäßrige Lösung)
15,0 g	Cetylalkohol
4,0 g	Ammoniak, 25prozentige wäßrige Lösung
71,9 g	Wasser, vollentsalzt
100,0 g	

50 g des vorstehenden Haarfärbemittels werden unmittelbar vor der Anwendung mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (6%) vermischt und auf gebleichtes Haar aufgetragen.

Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40°C wird das Haar mit Wasser gespült, shampooiert und getrocknet. Das Haar ist tiefschwarz gefärbt.

Beispiel 2

Haarfärbelösung

1,8 g 2,5-Diaminotoluol-sulfat	5
0,7 g 2,6-Diaminopyridin	
0,4 g Resorcin	
0,1 g 5-((2'-Hydroxyethyl)-amino)-2-methylphenol	
10,0 g Laurylalkohol-diglykolethersulfat, Natriumsalz (28prozentige wäßrige Lösung)	
10,0 g Isopropanol	10
0,3 g Ascorbinsäure	
10,0 g Ammoniak, 25prozentige wäßrige Lösung	
66,7 g Wasser, vollentsalzt	
100,0 g	15

50 g des vorstehenden Haarfärbemittels werden unmittelbar vor der Anwendung mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (6%) vermischt und auf gebleichtes Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40°C wird das Haar mit Wasser gespült, shampooiert und getrocknet. Das Haar ist braunschwarz gefärbt.

Beispiel 3

20

Haarfärbegele

5,0 g 2,5-Diaminotoluol-sulfat	
1,5 g 2,6-Diaminopyridin-sulfat (2 : 1)	25
0,2 g 5-Amino-2-methylphenol	
2,5 g Resorcin	
0,3 g Ascorbinsäure	
15,0 g Ölsäure	
7,0 g Isopropanol	30
9,0 g Ammoniak, (25prozentige wäßrige Lösung)	
59,5 g Wasser, vollentsalzt	
100,0 g	

50 g des vorstehenden Haarfärbemittels werden unmittelbar vor der Anwendung mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (6%) vermischt und auf gebleichtes Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40°C wird das Haar mit Wasser gespült, shampooiert und getrocknet. Das Haar hat einen tiefschwarzen Farbton angenommen.

Beispiel 4

40

Haarfärbemittel in Cremeform

3,8 g 2,5-Diaminotoluol-sulfat	
0,8 g 2,6-Diaminopyridin-monohydrochlorid	45
0,1 g 5-Amino-2-methylphenol	
0,8 g Resorcin	
1,2 g 3-Aminophenol	
0,2 g 2-((2'-Hydroxyethyl)-amino)-4,6-dinitrophenol	
0,3 g Natriumsulfit, wasserfrei	50
3,5 g Laurylalkohol-diglykolethersulfat, Natriumsalz (28prozentige wäßrige Lösung)	
15,0 g Cetylalkohol	
4,0 g Ammoniak, 25prozentige wäßrige Lösung	
70,3 g Wasser, vollentsalzt	
100,0 g	55

50 g des vorstehenden Haarfärbemittels werden unmittelbar vor der Anwendung mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (6%) vermischt und auf gebleichtes Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40°C wird das Haar mit Wasser gespült, shampooiert und getrocknet. Das Haar ist dunkelbraun gefärbt.

60

65

Beispiel 5

Haarfärbelösung

5	1,8 g 2,5-Diaminotoluol-sulfat
	0,7 g 2,6-Diaminopyridin
	0,4 g Resorcin
	0,1 g 5-((3'-Hydroxyethyl)-amino)-2-methylphenol
	10,0 g Laurylalkohol-diglykolethersulfat, Natriumsalz (28prozentige wäßrige Lösung)
10	10,0 g Isopropanol
	0,3 g Ascorbinsäure
	10,0 g Ammoniak, 25prozentige wäßrige Lösung
	66,7 g Wasser, vollentsalzt
	<u>100,0 g</u>

15 50 g des vorstehenden Haarfärbemittels werden unmittelbar vor der Anwendung mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (6%) vermischt und auf gebleichtes Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40°C wird das Haar mit Wasser gespült, shampooiert und getrocknet. Das Haar ist blauschwarz gefärbt.

20 Beispiel 6

Haarfärbegel

	1,20 g 2,5-Diaminotoluol-sulfat
25	0,02 g 2,6-Diaminopyridin
	0,01 g 5-Amino-2-methylphenol
	0,08 g 3-Aminophenol
	0,04 g Pikraminsäure
	0,40 g Resorcin
30	0,30 g Natriumsulfit
	15,00 g Ölsäure
	7,00 g Isopropanol
	9,00 g Ammoniak, 25prozentige wäßrige Lösung
	66,95 g Wasser, vollentsalzt
35	<u>100,0 g</u>

40 50 g des vorstehenden Haarfärbemittels werden unmittelbar vor der Anwendung mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (6%) vermischt und auf gebleichtes Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40°C wird das Haar mit Wasser gespült, shampooiert und getrocknet. Das Haar ist in einem mittelblonden Aschton gefärbt.

Beispiel 7

Haarfärbegel

45	6,0 g 2,5-Diaminotoluol-sulfat
	0,8 g 2,6-Diaminopyridin
	0,3 g 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol
	2,5 g Resorcin
50	0,3 g Ascorbinsäure
	15,0 g Ölsäure
	7,0 g Isopropanol
	9,0 g Ammoniak, 25prozentige wäßrige Lösung
	59,1 g Wasser, vollentsalzt
55	<u>100,0 g</u>

60 50 g des vorstehenden Haarfärbemittels werden unmittelbar vor der Anwendung mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (6%) vermischt und auf gebleichtes Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40°C wird das Haar mit Wasser gespült, shampooiert und getrocknet. Das Haar hat einen tiefschwarzen Farbton angenommen.

Beispiel 8

Haarfärbemittel in Cremeform

3,8 g 2,5-Diaminotoluol-sulfat	5
0,8 g 2,6-Diaminopyridin-monohydrochlorid	
0,1 g 5-Amino-4-fluor-2-methylphenol	
0,8 g Resorcin	
1,2 g 3-Aminophenol	
0,2 g 2-((2'-Hydroxyethyl)-amino)-4,6-dinitrophenol	10
0,3 g Natriumsulfit, wasserfrei	
3,5 g Laurylalkohol-diglykolethersulfat, Natriumsalz (28prozentige wäßrige Lösung)	
15,0 g Cetylalkohol	
4,0 g Ammoniak, 25prozentige wäßrige Lösung	
70,3 g Wasser, vollentsalzt	15
100,0 g	

50 g des vorstehenden Haarfärbemittels werden unmittelbar vor der Anwendung mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (6%) vermischt und auf gebleichtes Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40°C wird das Haar mit Wasser gespült, shampooiert und getrocknet. Das Haar ist dunkelbraun gefärbt.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 9

Herstellung von 2,6-Diaminopyridin-Hemisulfat

19,0 g (0,17 Mol) 2,6-Diaminopyridin, das durch Destillation bei 150°C/0,05 mbar gereinigt worden ist, werden in 250 ml Ethanol gelöst, die Lösung filtriert und auf 0°C abgekühlt.

Zu dieser Lösung werden 10 ml konzentrierte Schwefelsäure zugetropft. Der ausgefallene weiße Niederschlag wird abgesaugt, mit Ethanol nachgewaschen und im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet.

Es werden 22,0 g (0,14 Mol) eines hellgrauen Produktes erhalten, das sich bei 274°C zersetzt.

CHNS-Mikroanalyse: $C_5H_8N_3O_2S_{0,5}$

ber.: C 37,97, H 5,10, N 26,57, S 10,13%;

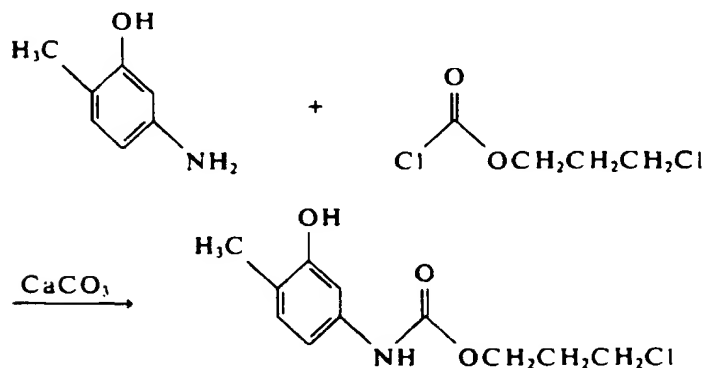
gef.: C 37,96, H 5,23, N 26,65, S 10,09%.

Beispiel 10

Herstellung von 5-((3'-Hydroxypropyl)-amino)-2-methylphenol

Stufe 1

N-(3-Hydroxy-4-methylphenyl)carbaminsäure-(3-chlorpropyl)ester



13,8 g (0,6 Mol) 5-Amino-2-methylphenol, 100,1 g (0,33 Mol) Calciumcarbonat und 300 ml Dioxan werden unter einem Stickstoffstrom auf 90°C erwärmt. Zu dieser Mischung werden während einer Stunde 103,6 g (0,66 Mol) Chlorameisensäure-(3-chlorpropyl)ester zugetropft. Die Mischung wird anschließend noch drei Stunden lang auf 90°C erwärmt. Danach werden die unlöslichen Anteile durch Filtration über Kieselgur entfernt. Der Filterkuchen wird mit 150 ml warmem Dioxan nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden auf 1,2 l Eiswasser gegossen. Das sich abscheidende Produkt (143,7 g) wird aus 900 ml Toluol umkristallisiert.

Es werden 125,4 g (0,51 Mol) eines beigen feinkristallinen Produktes erhalten, das zwischen 103 und 105°C

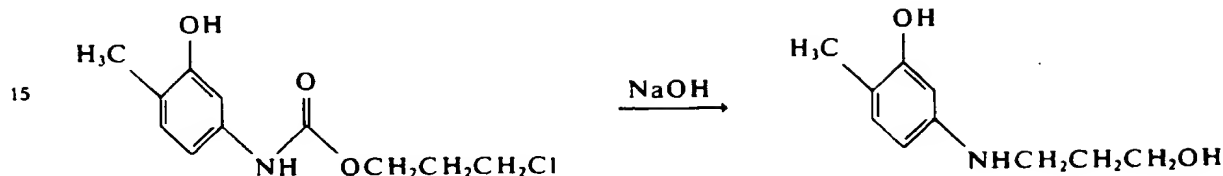
schmilzt. Die Ausbeute beträgt 86% der Theorie.

CHN-Mikroanalyse: $C_{11}H_{14}ClNO_3$

ber.: C 54,28, H 5,79, N 5,74%;
gef.: C 54,35, H 5,74, N 5,74%.

Stufe 2

5-((3'-Hydroxypropyl)-amino)-2-methylphenol



Zu 250 ml Natronlauge (4,3-molar) werden in einer Stickstoffatmosphäre bei 45°C 48,8 g (0,2 Mol) H-(3-Hydroxy-4-methylphenyl) carbaminsäure-(3-chlorpropyl)ester während dreißig Minuten zugegeben. Der Ansatz wird nochmals dreißig Minuten lang bei 45°C gerührt. Danach werden 300 g Eis zugesetzt, und die Mischung wird mit 60 ml konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von etwa 6 eingestellt. Die wäßrige Phase wird mit Diethylether (3 × 200 ml) extrahiert. Nach der Trocknung der Diethyletherextrakte über Magnesiumsulfat, Filtration und Eindampfen des Diethylethers werden daraus 15,6 g (0,086 Mol) öliges Produkt erhalten, das langsam kristallisiert. Die Ausbeute beträgt 43 Prozent der Theorie.

Das feste Rohprodukt kann aus warmem Wasser umkristallisiert werden. Es bildet dabei ein beiges Pulver, das zwischen 72 und 75°C schmilzt.

CHN-Mikroanalyse: $C_{10}H_{15}NO_2$

ber.: C 66,27, H 8,34, N 7,73%;
gef.: C 66,32, H 8,73, N 7,48%.

Patentansprüche

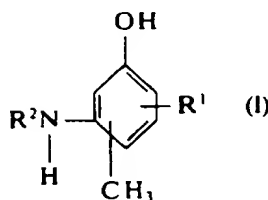
1. Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Entwicklersubstanz

A) 2,5-Diaminotoluol und als Kupplersubstanzen

B) 2,6-Diaminopyridin

C) Resorcin und

D) eine oder mehrere der Verbindungen, welche ausgewählt sind aus den Verbindung der allgemeinen Formel (I)



worin R¹ einen der Reste H, F, Cl, Br oder J bedeutet und R² einen der Reste H, C₁ - C₄-Hydroxyalkyl oder C₂ - C₄-Dihydroxyalkyl darstellt, enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I) der Methylrest in para-Stellung zur NHR²-Gruppe steht und der Rest R¹ in para-Stellung zur OH-Gruppe steht.

3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I) der Methylrest in para-Stellung zur NHR²-Gruppe und der Rest in ortho-Stellung zur OH-Gruppe und zur NHR²-Gruppe steht.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R¹ Wasserstoff ist.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R² Wasserstoff ist.

6. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ausgewählt sind aus

5-Amino-2-methylphenol

5-((2'-Hydroxyethyl)-amino)-2-methylphenol

5-((3'-Hydroxypropyl)-amino)-2-methylphenol

5-Amino-4-chlor-2-methylphenol

5-Amino-4-fluor-2-methylphenol und
3-Amino-2-chlor-6-methylphenol.

7. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeiner Formel (I) ausgewählt ist aus

5-Amino-2-methylphenol

5

5-((2'-Hydroxyethyl)-amino)-2-methylphenol und

5-((3'-Hydroxyethyl)-amino)-2-methylphenol.

8. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen Formel (I) 5-Amino-2-methylphenol ist.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens eine der Entwicklersubstanzen aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Diaminobenzol, 2-(2',5'-Diaminophenyl)ethanol, 4-Aminophenol und 4-Amino-3-methylphenol enthält.

10

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens eine der Kupplersubstanzen aus der Gruppe, bestehend aus 4-Chlorresorcin, 3-Aminophenol, 5-Hydroxy-1,3-benzodioxol, 5-Amino-1,3-benzodioxol und 5-((2'-Hydroxyethyl)-amino)-1,3-benzodioxol, enthält.

15

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens eine der mit sich selbst kuppelnden Farbvorstufen aus der Gruppe bestehend aus 2-Amino-5-methylphenol, 2-Amino-6-methylphenol und 2-Amino-5-ethoxyphenol, enthält.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens einen der direktziehenden Farbstoffe aus der Gruppe bestehend aus Diamond Fuchs in (C.I. 42 510), Basic Blue 26 (C.I. 44 045), Pikraminsäure, 2-((2'-Hydroxyethyl)amino)-4,6-dinitrophenol, 4-((2'-Hydroxyethyl)-amino)-2-nitroanilin, Acid Brown 4 (C.Z. 14 805), Acid Blue 135 (C.I. 13 385), Disperse Violet 4 (C.I. 61 105), Disperse Red 15 (C.I. 60 710) und Disperse Violet 1 (C.I. 61 100), enthält.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -